

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství

Katedra ochrany životního prostředí v průmyslu



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Aplikace procesu pyrolýzy při zpracování vybraných potravinářských
odpadů

Application of the Pyrolysis Processs in the Processsing of Selected Food
Waste

Vypracovala: Aneta Smýkalová

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Barbora Grycová, Ph.D.

Zadání bakalářské práce

Student: **Aneta Smýkalová**
Studijní program: B3909 Procesní inženýrství
Studijní obor: 2805R001 Chemie a technologie ochrany prostředí
Téma: Aplikace procesu pyrolýzy při zpracování vybraných potravinářských odpadů
Application of the Pyrolysis Process in the Processing of Selected Food Wastes
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše k dané problematice.
2. Laboratorní výzkum termochemických vlastností vybraných druhů odpadů a provedení série experimentů na sestavené termické jednotce.
3. Vyhodnocení experimentální části a definování přínosů při možném využití technologie pyrolýzy při zpracování potravinářských odpadů.

Seznam doporučené odborné literatury:

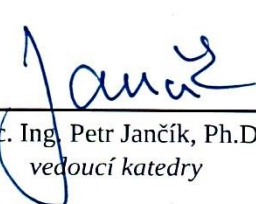
- [1] K. Obroučka Termické odstraňování a energetické využívání odpadů. Ostrava: VŠB-TUO, 2001. 143 s. ISBN 80-248-0009-8.
- [2] I. I. Ahmed, A. K. Gupta Pyrolysis and gasification of food waste. Syngas characteristics and char gasification kinetics. Applied Energy 87 (1), 2010, 101-108. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.08.032.
- [3] L. Jílková, K. Cíhota, R. Černý Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. Paliva 4 (3), 2012, 74-80.
- [4] T. Iman, S. Capareda Characterization of bio-oil, syn-gas and bio-chars from switchgrass pyrolysis at various temperatures. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 93, 2012, 170-177. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.11.010.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Barbora Grycová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2015

Datum odevzdání: 29.04.2016


doc. Ing. Petr Jančík, Ph.D.
vedoucí katedry




prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnícké nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP nemusí obsahovat experimentální (aplikační) část.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). V případě, kdy zadání BP vychází ze spolupráce se subjekty mimo VŠB -TU Ostrava a řešení studenta, týkající se citlivých dat spolupracujícího subjektu, je zpracováno v samostatné zprávě, tak zveřejněná část BP bude zpracována v rozsahu min. 15 stran a celkový rozsah BP bude min. 25 stran.

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku.

Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

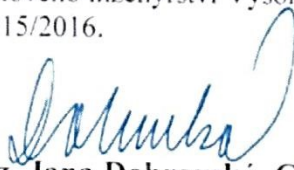
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2015/2016.

Ostrava 2. 11. 2015


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě . 29.4.2016

..... Aneta Smýčková
podpis (jméno a příjmení studenta)

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na pyrolýzu odpadní kávy a následné zhodnocení vzniklých pyrolýzních produktů. Součástí této práce je také analytická identifikace vzorku odpadní kávy prostřednictvím stanovení obsahu vlhkosti, popela, prchavé hořlaviny, pevného uhlíku, elementárního složení vzorku, spalného tepla a výhřevnosti. Dále byla provedena pyrolýza v sestavené experimentální aparatuře, včetně hmotnostní bilance produktů pyrolýzy, posouzení využití karbonizátu jako sorbentu a analýzy plyných a kapalných produktů s využitím plynové chromatografie.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pyrolýza, potraviny, biomasa, odpady.

ABSTRACT

This thesis is focused on the coffee waste pyrolysis and subsequent evaluation of the pyrolysis products. Part of this work is analytical identification of waste coffee sample by determination of moisture, ash, volatile matter, fixed carbon, elemental composition and calorific values. Furthermore, pyrolysis was performed in the assembled experimental apparatus, including mass balance of the pyrolysis products, assessment of utilization of solid product as a sorbent and analysis of gaseous and liquid products with the use of gas chromatography.

KEY WORDS

Pyrolysis, food, biomass, waste.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	LEGISLATIVA	12
2.1	LEGISLATIVA ČESKÉ REPUBLIKY PRO POTRAVINÁŘSKÉ ODPADY	12
2.2	EVROPSKÁ LEGISLATIVA PRO POTRAVINÁŘSKÉ ODPADY	12
3	BIOMASA A ODPADY Z POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU	13
3.1	BIOMASA	13
3.2	ODPADY A DRUHOTNÉ SUROVINY Z POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU	14
4	TERMICKÉ ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ	18
4.1	SPALOVÁNÍ.....	18
4.2	ZPLYŇOVÁNÍ	18
4.3	PYROLÝZA.....	18
4.3.1	<i>Pyrolýza potravinářských odpadů</i>	<i>19</i>
4.3.2	<i>Historie a současnost</i>	<i>20</i>
4.3.3	<i>Princip pyrolýzy</i>	<i>20</i>
4.3.4	<i>Výhody a nevýhody pyrolýzy oproti jiným termickým metodám</i>	<i>21</i>
4.3.5	<i>Vhodné odpady</i>	<i>21</i>
4.3.6	<i>Produkty pyrolýzy.....</i>	<i>21</i>
4.3.7	<i>Uplatnění produktů pyrolýzy</i>	<i>22</i>
4.3.8	<i>Pyrolýza v České republice</i>	<i>22</i>
4.3.9	<i>Pyrolýza v zahraničí.....</i>	<i>23</i>
5	ANALYTICKÁ IDENTIFIKACE VZORKU	23
5.1	POPIS VZORKU	23
5.2	PROVEDENÉ ANALÝZY	23
5.2.1	<i>Stanovení obsahu popela, vlhkosti, prchavé hořlaviny a pevného uhlíku</i>	<i>24</i>
5.2.2	<i>Stanovení elementárního složení vzorku.....</i>	<i>24</i>
5.2.3	<i>Stanovení spalného tepla</i>	<i>25</i>
5.2.4	<i>Výpočet výhřevnosti vzorku</i>	<i>26</i>
5.3	VÝSLEDKY VSTUPNÍCH ANALÝZ VZORKU	27
6	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	27
6.1	LABORATORNÍ PYROLÝZNÍ JEDNOTKA.....	27
6.2	MĚŘENÍ SORPČNÍCH VLASTNOSTÍ PEVNÉHO PRODUKTU.....	28
6.2.1	<i>Stanovení specifického povrchu</i>	<i>28</i>
6.2.2	<i>Metoda stanovení jodového adsorpčního čísla</i>	<i>29</i>
6.3	STANOVENÍ OBSAHU VODY V KONDENZÁTU DLE KARL-FISCHERA.....	29
6.4	CHROMATOGRAFICKÁ ANALÝZA KAPALNÉHO PRODUKTU	30

6.5	CHROMATOGRAFICKÁ ANALÝZA PLYNNÉHO PRODUKTU	30
7	LABORATORNÍ RETORTOVÉ EXPERIMENTY	31
7.1	PROCENTUÁLNÍ HMOTNOSTNÍ BILANCE PRODUKTŮ PYROLÝZY	31
7.2	HODNOCENÍ PLYNU	32
7.2.1	<i>Vývoj plynu.....</i>	32
7.2.2	<i>Průběžné složení plynu.....</i>	32
7.3	HODNOCENÍ TUHÉHO ZBYTKU	33
7.3.1	<i>Elementární a termogravimetrická analýza tuhého zbytku</i>	33
7.3.2	<i>Sorpční vlastnosti pevného produktu.....</i>	33
7.4	HODNOCENÍ KONDENZÁTU	34
7.4.1	<i>Složení kondenzátu</i>	34
7.4.2	<i>Množství vody v kondenzátu podle Karl-Fishera</i>	34
8	ZÁVĚR	35
	SEZNAM LITERATURY	37
	SEZNAM OBRÁZKŮ	40
	SEZNAM GRAFŮ	41
	SEZNAM TABULEK	42

1 Úvod

Proces pyrolýzy byl využíván již v 19. století k výrobě parafinů a olejů, a po staletí se jím také vyrábí dřevěné uhlí. Největšího rozvoje se pyrolýza dočkala v Německu v období 2. světové války, kdy se tímto procesem získávaly pohonné hmoty z uhlí. Brzy však ropa nahradila uhlí ve výrobě pohonných hmot a pyrolýza byla odsunuta do pozadí.

Díky snaze využívat obnovitelné zdroje a nahradit jimi alespoň část spotřeby fosilních paliv, se začaly rozvíjet nové technologie pyrolýzy a to hlavně v oblasti termického zpracování biomasy.

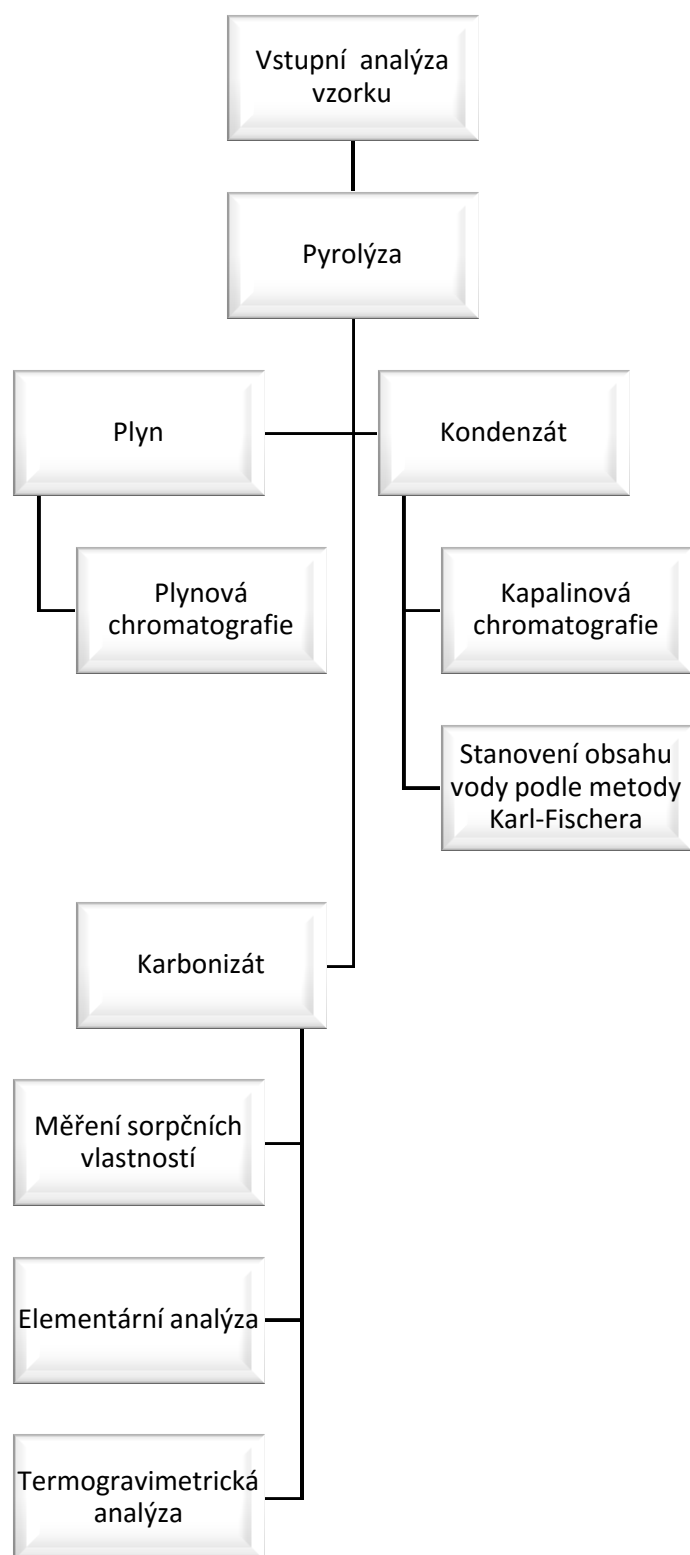
Pod pojmem biomasa si můžeme představit veškerou organickou hmotu jak rostlinnou, tak živočišnou. Do biomasy patří tedy i odpady z potravinářského průmyslu. Část těchto odpadů lze přepracovat s větší či menší účinností na zemědělsky nebo jinak využitelné druhotné suroviny, jako jsou krmiva a hnojiva. Avšak většina zmíněného odpadu končí na skládkách. V bohatých i chudých zemích se nespotřebuje 30 – 50 % vyprodukovaných potravin a vyhazují se, a to se ani nedostaly na talíř. Skládání tohoto odpadu na skládkách způsobuje problémy v oblasti životního prostředí. Tyto rozkládající se odpady produkují metan, způsobují nevábný zápach a tvoří se na nich choroboplodné zárodky.

Potravinářský odpad se skládá hlavně ze shnilého ovoce a zeleniny, jejich zbytků, odpadu z porážek zvířat, zbytků jídel, zužitkovaných olejů a tuků, starého a poškozeného pečiva, zbytků z přípravy čaje a kávy včetně obilovin všech typů. Tento odpad může být podroben pyrolýze k získání bio-oleje, plyných paliv a sorbentů v podobě koksu.

Tato bakalářská práce se zabývá pyrolýzou vybraného vzorku potravinářského odpadu a následným hodnocením pyrolýzních produktů. Před samotnou pyrolýzou byl vzorek odpadní kávy podroben analytické identifikaci, dále byla provedena pyrolýza na sestavené experimentální aparatuře a v poslední fázi byly produkty zhodnoceny z hlediska jejich využitelnosti.

Cíle této bakalářské práce jsou:

- Provedení analytické identifikace vzorku odpadní kávy.
- Pyrolýza odpadní kávy na sestavené experimentální aparatuře.
- Hmotnostní procentuální bilance produktů pyrolýzy daného vzorku.
- Posouzení možnosti využití pyrolýzního koksu z odpadní kávy nejen jako sorbentu.
- Chromatografická analýza plyných a kapalných produktů.



Obrázek č. 1 – Schéma postupu práce

2 Legislativa

K odpadům, stejně jako k dalším věcem týkajících se odpadů, se vztahují jisté požadavky. Pokud tyto požadavky nejsou plněny, dojde k udělení sankcí od příslušného státního orgánu.

2.1 Legislativa České republiky pro potravinářské odpady

O odpadech obecně pojednává **zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech** a o změně některých dalších zákonů v platném znění [1].

Ukládáním a jiným využíváním odpadu na povrchu se zabývá **vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu** a o změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady v platném znění [2].

Jako další důležitou vyhláškou týkající se potravinářských odpadů z hlediska nakládání s tímto biologicky rozložitelným materiálem je **vyhláška č. 341/2008 Sb. o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady** a o změně dalších vyhlášek v platném znění [3].

2.2 Evropská legislativa pro potravinářské odpady

Problematiku odpadů řeší také řada Evropských směrnic, které jsou nadřazené České legislativě.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic pojednává o odpadech, hierarchii odpadů, technikách využití a recyklaci s cílem snížit tlak na zdroje a zlepšit jejich využívání [4].

Směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů, jejímž cílem je předcházet, nebo maximálně omezit negativní vliv skládek na povrchové vody, podzemní vody, půdu, ovzduší a lidské zdraví [5].

3 Biomasa a odpady z potravinářského průmyslu

3.1 Biomasa

Pod pojmem biomasa si můžeme představit veškerou organickou hmotu jak rostlinnou, tak živočišnou. V souvislosti s energetickým využitím se zaměřujeme spíše na biomasu rostlinnou. Dřevo, různorodý dřevní odpad, odpady ze zemědělské výroby, sláma a hlavně technické plodiny pěstované pro energetické účely jsou ideální biomasou pro energetické využití. energii z biomasy získáváme termochemickou konverzí, což je zejména proces spalování, pyrolýzy a zplyňování. Dalším způsobem získávání energie je biochemická konverze, čímž myslíme anaerobní, aerobní nebo alkoholovou fermentaci. V poslední řadě se dá využít energie pomocí fyzikálně-chemické konverze, to znamená esterifikací bioolejů.

Na každou květinu, keř či strom, lze pohlížet jako na budoucí zdroj obnovitelné energie. V současné době je energetické využití biomasy dokonce upřednostňováno ve srovnání s potravinářskými účely. Tímto se dostávají do popředí obnovitelné zdroje energie. Podle státní definice jsou „Obnovitelné zdroje energie nefosilní zdroje energie, jimiž jsou větrná energie, sluneční energie, energie okolního prostředí, zejména geotermální energie vody a energie biomasy“ [6].

Biomasa má velkou výhodu v tom, že je obnovitelná a má pozitivní vliv na globální ekosystém. Všechny látky v rostlinném těle vznikají složitými biochemickými procesy z oxidu uhličitého, jednoduchých minerálních látek a vody. Tyto, pro rostliny, nezbytné látky přijímají prostřednictvím listů ze vzduchu a kořenů z půdy. Mořské řasy stejně jako zelené rostliny využívají ještě energii fotonů z viditelné části slunečního spektra. Fotosyntézou se váže voda, přijatá sluneční energie a oxid uhličitý a tvoří složité organické látky. Rostlinná biomasa se takto stává „skladem“ uhlíku. Pokud biomasu poté využíváme pro energetické účely, spálením se uhlík zase dostane do atmosféry a odtud může být rostlinami znovu využit ve formě oxidu uhličitého. Na základě tohoto můžeme říci, že produkty vznikající při spalování biomasy se vrací zpět do koloběhu.

Velmi důležitým zdrojem biomasy jsou především rychle rostoucí dřeviny. Ty jsou posuzovány z hlediska hmotnostního výnosu biomasy, dřevní hmoty, v závislosti na ploše. Tyto rychle rostoucí dřeviny mají ovšem i mnohé další funkce jako „klasické“ dřeviny. Například mikroklimatické, estetické, asanační, biologické apod. Jsou to také úkryty pro zvěř,

hmyz a ptactvo, producenti kyslíku, eliminují vodní erozi půdy a jsou důležité pro hospodaření s vodou v krajině.

Použití biomasy však nemusí být jen ke spalování a následný ohřev vody a vzduchu k pohánění turbín. Různé formy dřevní hmoty mohou být použity ve farmaceutickém a nábytkářském průmyslu, na výrobu obalového materiálu nebo na výrobu kompostů. Nicméně v první řadě se biomasa používá jako obnovitelný zdroj energie.

Toto využívání biomasy a technologií s tím spojených, které jsou navíc příznivé pro životní prostředí, můžeme nazvat přínosem zahrnujícím také redukci skleníkového efektu, na jehož vzniku mělo značný podíl používání fosilních paliv a od nich odvozených produktů [6], [7].

3.2 Odpady a druhotné suroviny z potravinářského průmyslu

Jsou to odpady vznikající při zpracování rostlinných a živočišných surovin. Dále zde budou zmiňovány pouze odpady, které jsou zároveň i biomasou, nikoli odpady typu obalových materiálů, detergentů a chemikálií používaných v tomto průmyslu.

Do potravinářského průmyslu řadíme průmysl mlýnsko-pekárenský, masný a rybny, mlékárenský, cukrovarnický, tukový a k němu přidružené tukařské průmysly, čokoládovny a škrobárny, pivovary a sladovny, lihovary a konzervárny, průmysl trvanlivého pečiva, mrazírenský průmysl, výroby nápojů, vinařský průmysl a další výroby. Do tohoto průmyslu však patří i systémy hromadného stravování, výroby lahůdek, polotovarů a hotových pokrmů a dokonce i tabákový průmysl.

Odpady v tukovém průmyslu vznikají při loupání semen olejnin. Po lisování zůstávají pokrutiny a po případné extrakci zase extrahovaný šrot. Tento odpad můžeme buď spalovat, rozemletý zkrmovat nebo ho používáme k technickým účelům, k výrobě furfuralu. Při získávání tuků z živočišných tkání se také provádí lisování nebo tepelná úprava, čímž myslíme škvaření. Dá se říci, že při tomto procesu nevznikají odpady, jelikož po lisování i škvaření se po specifické úpravě tyto sekundární produkty konzumují. Odpadní tuky ze stravovacích zařízení jsou většinou shromažďovány odděleně a dále se zpracovávají transesterifikací. Transesterifikace je stejný proces používaný při výrobě bionafty z palmového nebo sójového oleje či z oleje ze slupek rýžového oleje nebo defektních kávových zrn. Někdy však dochází i k nepovolenému zkrmování těchto odpadů.

Správná volba technologie při zpracování masa by přispěla k tomu, že by nevznikal prakticky žádný odpad. Za dlouhou dobu, co lidstvo zpracovává maso, již vzniklo mnoho užití pro všechny vedlejší produkty. Můžeme říci, že odpady z masné technologie jsou suroviny pro jiná odvětví. Vedlejšími surovinami myslíme tuky, jejichž odpady z výroby jsou uvedeny výše. Dále droby, krev, střeva předžaludky, kůže, štětiny, žíně, žlázy, trávicí trakt, peří a ostatní. Krev se přidává do krmiv jako zdroj bílkovin nebo pro technické účely. Střeva a další části trávicího traktu našly uplatnění jako obaly na masné výrobky, ale také jako struny nebo slouží k šití kůže. Hovězí kůže se přepracovává na useň, kdežto vepřová se používá jako přísada do masných výrobků nebo jako surovina pro výrobu kvalitního kolagenu a želatiny. Z rohoviny se vyrábí bílkovinné hydrolyzáty, klíh nebo ozdobné předměty. Do kartáčoven ke zpracování se dodávají žíně a štětiny. Žlázy jsou cenným zdrojem hormonů a nejvíce z nich těží farmaceutický průmysl. Hlavy, běháky a další odpady z drůbeží porážky jsou surovinou pro výrobu želatiny, kosti jsou zdrojem krmných mouček a z drůbežích hřebínků se získává kyselina hyaluronová.

Rybářský průmysl a průmysl zpracovávající korýše a mořské plody produkuje poměrně velké množství odpadů. Je to až 60 % úlovku. Nicméně, téměř všechno tento odpad může být přepracován na hodnotná krmiva pro zvířata.

V mlékárenském průmyslu vzniká odstředivkový kal, který je slizovitý, naředlý, a kromě bílkovin, tuku a minima minerálních látek, obsahuje také mechanické nečistoty, somatické a epitelové buňky a část mikroflóry mléka. Může však obsahovat i velké množství choroboplodných zárodků, proto se nesmí zkrmovat. Tento kal se zpracovává v kafilériích nebo spaluje.

Odpady z mlýnsko-pekářského průmyslu musíme rozdělit na odpady z čištění a mletí zrna a na odpady z výroby pekářských výrobků. Při čištění a mletí zrna vznikají krmné odpady, což jsou zejména části obilí, a jako nekrmný odpad bereme plevel, semena plevelů, slámu a minerální příměsi, které jsou dále kompostovány. Pšeničné nebo kukuřičné klíčky se dále dají zpracovávat na oleje nebo na produkty racionální výživy. Nehodnotné nekrmné odpady lze použít přímo nebo po úpravě jako palivo. Z výroby chleba a pečiva denní spotřeby vzniká minimum odpadu. Jedná se především o nepodařené výrobky a zmetky, které se zkrmují.

Z cukrovarnického průmyslu vzniká nejvýznamnější vedlejší produkt melasa. Ta je využívána jako substrát k produkci biomasy na zkrmování, popřípadě je zkrmována přímo.

Díky širokým možnostem je melasa spíše chápána jako cenná surovina než jako odpad. Používá se taky k výrobě lihu, kyseliny citronové a droždí. Dalším vedlejším produktem jsou vyslazené řízky. Tyto řízky jsou po vylisování hodnotným krmivem. Do cukrovarnictví lze také zahrnout výrobu škrobu, cukrovinek, kakaa a čokolády. Nejdůležitější je pro nás výroba škrobu. Při výrobě vzniká jeden z hlavních vedlejších produktů vláknina, která se po vysušení používá ke zkrmování pro hovězí dobytek, nebo se přidává do uzenin, aby lépe vázali vodu. Dále lepek používaný jako rostlinná aditivní bílkovina například do polévkových koření, otruby, které slouží ke zkrmení a v poslední řadě gluten, bílkovina používaná jako aditivum v potravinářském průmyslu. Pevné zbytky z výroby kukuřičného škrobu se po lisování suší a slouží jako substrát při výrobě antibiotik, nebo se zkrmují.

V pivovarnickém průmyslu vznikají odpady ve formě kořínků a klíčků, sladového mláta, chmelového mláta, hořkých kalů a pivovarských kvasnic. Kořínky a klíčky se využívají ve farmácii a jako přísada do krmiv, sladové mláto se silážuje a dále zkrmuje, chmelové mláto slouží ke zkyprování půdy, jako přídavek do kompostů, případně se spaluje. Do kompostu se přidávají i hořké kaly. Pivovarské kvasnice jsou cenným zdrojem aminokyselin, mají vysoký obsah lysinu a vitamínů B skupiny a mnoho minerálních látek. Používají se na výrobu farmaceutik, dietetik a kosmetických přípravků.

Odpady vznikající při výrobě vína jsou převážně třapiny, výlisky, semena, kvasničné kaly a vinný kámen. Třapiny obsahují velké množství celulózy a po vhodné úpravě je možné je silážovat a zkrmovat. Výlisky je možné přímo zkrmovat. Ze semen se lisuje olej, který obsahuje velké množství masných kyselin a je využitelný pro potravinářské účely. Od kvasných kalů se na vakuových rotačních filtrech oddělí zbytek vína a ten se používá k výrobě destilátu. Vinný kámen se usazuje v sudech a dají se z něj získat vínany a kyselina vinná.

Opadem nebo vedlejším produktem z výroby lihu jsou výpalky. Tyto melasové výpalky se používají k výrobě krmného droždí a míchají se s jinými surovinami pro přípravu krmiv. Může se z nich také vyrábět potaš a výpalkové uhlí. Bramborové a obilné výpalky jsou hodnotným krmivem, ale rychle podléhají zkáze, proto vyžadují sušení. Po úpravě pH lze zkrmovat i ovocné výpalky, nebo je použít po vyhnití a neutralizaci vápnem jako hnojivo.

Největší množství odpadů z konzervářského průmyslu tvoří výlisky po lisování ovocných šťáv. Největší objem z toho tvoří jablečné výlisky. Všechny tyto výlisky lze zkrmovat v čerstvém stavu nebo silážovat s čerstvou siláží, řepnými výlisky, nebo je

stabilizovat sušením. Jablečné výlisky jsou také používány k výrobě pektinu, vlákninových dietetických preparátů a dietní vlákniny. Jadérka se používají k extrakci olejů pro kosmetický průmysl a farmaceutické účely a výlisky se zkrmuji.

Výroba hotových jídel a polotovarů taktéž spadá do odvětví konzervářského průmyslu. Odpady vzniklé z těchto výrob jsou charakterizovány použitou technologií. Jedná se o odpady, které se zpracují, zkrmuji, nebo se přidávají do krmných směsí.

Organický odpad z jídelen a kuchyní se likviduje tím, že se zkrmuje. Pokud se jedná o odpad rostlinného původu, je toto zkrmování nadále povoleno. Obsahuje-li však odpad ke zkrmování látky živočišného původu, nesmí být použit jako krmivo. Všechny zbytky z jídelen některou živočišnou látku obsahují, protože se rostlinný odpad od živočišného netřídí. Proto je při likvidaci tohoto odpadu nutné postupovat podle speciálních norem. Toto opatření je obranou proti šíření nemoci šílených krav a dalším přenosným nemocem. V domácnostech se můžeme s tímto odpadem vypořádat formou drtiče kuchyňského odpadu. Touto formou lze likvidovat zbytky jídel, odpad z vaření i papírové ubrousky. Nelze však drtit vláknité zbytky, syrové maso a neorganický odpad. V restauračních zařízeních je likvidace organického odpadu pomocí drtiče zakázána.

Potravinářské odpady je možno redukovat oddělováním vedlejších produktů, které se dají použít dále v kombinacích s jinou surovinou, maximalizací sběru tuhých zbytků v raných fázích výrobních procesů, aby nekontaminovali větší množství potencionálního produktu, a také správnou úpravou a skladováním, aby se potlačilo hnití, napadení škůdci a zamezila se přítomnost soli, která by mohla omezit další možnost použití. Část těchto odpadů lze přepracovat s větší či menší účinností na zemědělsky nebo jinak využitelné druhotné suroviny, jako jsou krmiva a hnojiva. Recyklace těchto tuhých odpadů je v potravinářství na poměrně nízké úrovni.

V bohatých i chudých zemích se nespotřebuje 30 – 50 % vyprodukovaných potravin a vyhazují se, a to se ani nedostaly na talíř. V chudých zemích vzniká potravinářský odpad převážně na farmách a v jejich blízkosti. Jedná se spíše o ztráty vzniklé nevyhovujícím skladováním. V bohatých zemích tyto odpady tvoří zhruba 100 kg na osobu ročně a jsou spíše otázkou osobních zvyků lidí a nízkých cen potravin. Polovina potravin vyprodukovaných v bohatých zemích skončí jako odpad. Skládání tohoto odpadu na skládkách způsobuje problémy v oblasti životního prostředí. Tyto rozkládající se odpady produkují metan, způsobují nevábný zápach a tvoří se na nich choroboplodné zárodky [8], [9], [10], [11].

4 Termické zpracování odpadů

Mezi termické procesy pro zpracování nebo likvidaci odpadu počítáme všechny technologie působící na odpad teplotou, která je vyšší než teplota jeho chemické stability. Tato definice však v sobě zahrnuje velmi široké rozmezí teplot používaných při jednotlivých termických procesech [12].

4.1 Spalování

Spalování je řízený oxidační proces, při němž je v reakčním prostoru stechiometrický nebo vyšší obsah kyslíku vzhledem k obsahu hořlavých látek ve spalovaném odpadu. [8]. Tímto procesem lze zneškodňovat různé druhy odpadů, jako jsou například tekuté kaly, tuhé odpady, ale i plynné odpady. Ne každý odpad je však vhodným palivem jako rozvolněný papír, který shoří velmi rychle. Obtížně spalitelné odpady je tedy potřeba mísit s dobře spalitelnými v poměru zaručujícím trvalé hoření směsi [13].

4.2 Zplyňování

Proces zplyňování, jak už název sám napovídá, je přeměna uhlíkatých materiálů na plynná paliva. Tento proces probíhá při vyšších teplotách tj. nad 800 °C. Je to řízený tepelný rozklad za podstechiometrického obsahu kyslíku ve zplyňovací komoře. Výhodou zplyňování je, že v důsledku vysokých teplot nevznikají problémy spojené s tvorbou vysoce toxických dioxinů, furanů a polycyklických aromatických uhlovodíků. Vznik oxidů dusíku je také potlačen, a to díky redukčnímu prostředí [8], [13].

4.3 Pyrolýza

Pyrolýza, někdy také zvaná jako odplynění nebo destruktivní destilace, představuje tepelný proces, při kterém probíhá rozklad organického materiálu za nepřítomnosti oxidačních medií, jako je vzduch, oxid uhličitý, kyslík nebo vodní pára. Podle použité teploty dělíme proces na nízkoteplotní, středněteplotní a vysokoteplotní pyrolýzu. Nízkoteplotní pyrolýza probíhá při reakčních teplotách pod 500 °C, vysokoteplotní při teplotách nad 800 °C a v poslední řadě středněteplotní pyrolýza, která probíhá v rozmezí 500 °C až 800 °C.

Existuje také pyrolýza plazmových hořákem, při níž dosahuje reakční teplota do výše v rozmezí 5000 až 10000 °C. Při této pyrolýze je však třeba zachytit uvolněné atomy

halogenů ve zvláštním absorbéru. Další plyny vznikající při tomto procesu se dají energeticky využít. Tento termický proces je finančně nákladný, a je stále ve stádiu vývoje.

K dosažení maximálního výtěžku kapalné frakce je výhodná takzvaná rychlá pyrolýza. Tento proces je charakterizován rychlým ohřevem suroviny, udržováním teploty ideálně kolem 500 °C a setrváním těkavých produktů v reaktoru jen po velice krátkou dobu. Výtěžek olejů při takovéto pyrolýze může dosahovat až 70 %. Tímto procesem pyrolyzovaná surovina musí být vysušena, aby se do oleje nedostávala voda, a také by měla mít nízký obsah popela, který se podílí na snížení množství vyprodukovaného oleje.

Pomalá pyrolýza je charakteristická pomalým nárůstem teploty a teplotním rozmezím nejčastěji 400-600 °C. Tento druh pyrolýzy je používám po staletí k produkci methanolu. Při tomto procesu vznikají všechny tři produkty v přibližně stejném množství.

V posledních několika letech se také objevil velký zájem o vakuovou pyrolýzu. Tento proces umožňuje výrobu velkého množství pyrolýzních olejů a koksu za nepřístupu kyslíku a za sníženého tlaku [8], [13], [14], [15], [16].

4.3.1 Pyrolýza potravinářských odpadů

Likvidace potravinářského odpadu se stává stále náročnější. Většina z těchto odpadů končí přímo na skládkách. Značné množství potravinářského odpadu tvoří shnilá zelenina a ovoce a jejich zbytky, staré a poškozené pečivo, odpad z porážek zvířat, zbytků jídel, zbytků z přípravy čaje a kávy, zužitkovaných olejů a tuků a také množství obilovin všech typů. Chemicky, potravinářské odpady obsahují lipidy, sacharidy, aminokyseliny, fosfáty, vitamíny a další látky s obsahem uhlíku. Tento odpad tedy můžeme podrobit pyrolýze k získání bio-oleje, plyných paliv a sorbentů v podobě koksu.

Bio-olej je kapalné palivo s potenciálem nahradit konvenční ropná paliva nebo být použit ve směsi s nimi. V současné době se několik výzkumných skupin zabývá vývojem technologií k výrobě bio-olejů. Zjistilo se, že enzymatická předúprava odpadu, za pomoci sacharolytických, proteolytických a lipolytických enzymů, zlepší výtěžek koksu a značně i bio-oleje. Poslední dobou se zkoumá příprava bio-oleje v průmyslovém měřítku a výsledky ukazují, že je potravinářský odpad vhodný k přípravě bio-oleje.

Konkrétně pyrolýzou odpadní kávy či kávové sedliny se výzkumníci zabývají jen na poloprovozní úrovni. Při poloprovozních zkouškách bylo dosaženo výtěžků bio-oleje v rozmezí 33 – 36 hmotnostních %. Problém však většinou tvoří zanášení retorty pevným

zbytkem a její následné obtížné čištění. Výzkumníci zjistili, že směs kávové sedliny a odpadních pytlíkových čajů je po zpyrolyzování možno použít, při určitém pH prostředí, jako účinný adsorbent uranu a těžkých kovů z vody [17], [18], [19], [20].

4.3.2 Historie a současnost

Již po staletí je pyrolýza používána k přípravě dřevěného uhlí. V období 19. století se tento proces nejvíce využíval k výrobě parafinů a olejů. Pyrolýza dosáhla největšího rozvoje za 2. světové války, především v Německu, kde se tímto procesem získávaly pohonné hmoty z uhlí. Brzy však ropa nahradila uhlí ve výrobě pohonných hmot a pyrolýza byla odsunuta do pozadí. Tento princip nikdy nedosáhl významu při zneškodňování odpadů. Dodnes se používá jen v malém měřítku na výrobu výše zmíněného dřevěného uhlí, peletovaného paliva aktivního uhlí a speciálních adsorbentů s velmi velkým specifickým povrchem, například do filtrů plynových masek i jako léčivo.

Díky snaze využívat obnovitelné zdroje a nahradit jimi alespoň část spotřeby fosilních paliv, se začaly rozvíjet nové technologie pyrolýzy a to hlavně v oblasti termického zpracování biomasy. Problémem u biomasy je však její poměrně vysoký obsah vody a kyslíku, což je spojeno s vysokými náklady na dopravu, skladování a úpravu před samotným procesem pyrolýzy. Dále se v současnosti ověřuje několik pyrolýzních technologií, kde se namísto rotačních pecí zkoušejí zařízení autoklávového typu [8], [14], [19].

4.3.3 Princip pyrolýzy

Při vyšších teplotách se organické sloučeniny stávají méně stabilními, rozpadávají se a vznikají jednoduché těkavé látky a koks. Rozklad probíhá štěpením makromolekul organických látek na menší molekuly. Chemické reakce tohoto procesu závisí na spalovaném materiálu, jeho vlhkosti, teplotě v pyrolýzní peci a reakční době. Vznik stabilnějších produktů závisí na délce reakční doby a na výši teploty.

K termickému sušení materiálu dochází při teplotách do 200 °C a to společně s tvorbou vodní páry, desorpcí adsorbovaných látek typu CO₂, CH₄, C₂H₆, N₂. Mohou se také uvolňovat první páry těkavých uhlovodíků. Rozmezí teplot 200 °C až 500 °C nazýváme oblastí suché destilace. V této oblasti probíhá přeměna makromolekulárních struktur na pevný uhlík a kapalné a plynné organické produkty a zároveň se začínají odštěpovat pobočné řetězce z vysokomolekulárních látek. Dochází k uvolňování dehtových par a odštěpování hydroxylových a karboxylových skupin. V tomto rozmezí je nejvíce vyvíjeným plynem

methan. Oblastí tvorby plynu označujeme rozmezí teplot 500 až 1200 °C, kde jsou produkty vzniklé suchou destilací dále štěpeny a transformovány. Při teplotách vyšších než 500 °C ustává vývoj dehtových par a v reakčním prostoru zůstává pevný zbytek, polokoks. Při teplotách nad 600 °C odchází z reaktoru jen plynné produkty a polokoks se mění na koks. Při pyrolýze vznikají stabilní plyny jako je CH₄, H₂, CO a CO₂.

Během pyrolýzy probíhají tyto chemické pochody [8], [13], [14]:

- štěpení vysokomolekulárních látek,
- polymerace nízkomolekulárních látek,
- kondenzace a polykondenzace,
- cyklizace,
- izomerace,
- dehydrogenace,
- hydrogenace.

4.3.4 Výhody a nevýhody pyrolýzy oproti jiným termickým metodám

Laboratorní a poloprovozní zkoušky prokázaly, že je pyrolýza nákladnější než spalování. Problémy jsou zejména se zneškodňováním kapalných uhlovodíků a koksu vznikajících při pyrolýze. Naopak při pyrolýze nečiní potíže zneškodňování plynných emisí. Pyrolýzou můžeme kromě pevného odpadu zpracovávat i kaly a podobné polotekuté odpady[8].

4.3.5 Vhodné odpady

Pyrolýzní zařízení je vhodné pro spalování takového odpadu, který není toxický a nemá tendenci se spékat. Vhodnými jsou i odpady s neměnným složením, avšak pro směsné průmyslové odpady je pyrolýza zcela nevhodná [8].

4.3.6 Produkty pyrolýzy

Mezi typické produkty pyrolýzy patří pyrolýzní koks, kapalná látka a pyrolýzní plyn. Přesná povaha a množství produktů však závisí na konkrétním materiálu a na podmínkách procesu. Obecně můžeme říci, že s rostoucí teplotou klesá výtěžek koksu a roste výtěžek

prchavých látek. S rostoucí dobou zadržení produktů v reakčním prostoru klesá výtěžek kapalných produktů, kvůli probíhajícím sekundárním reakcím.

Pyrolýzní koks je tuhý zbytek, který zůstane po zpyrolyzování výchozí suroviny. Je to surovina pro výrobu aktivního uhlí.

Kapalné látky z pyrolýzy jsou dehet a pyrolýzní olej. Dehet obsahuje velké množství uhelného prachu a popelovin. Pyrolýzní olej je směs velkého množství látek, mezi nimiž tvoří významnou složku organické kyseliny, fenolové sloučeniny, furfural a jeho deriváty.

Složení pyrolýzního plynu závisí na vlastnostech pyrolyzovaného materiálu a teplotě pyrolýzy. Hlavními složkami tohoto plynu jsou CH_4 , H_2 , CO_2 a CO a dalšími mohou být například fenoly a H_2S [12], [14].

4.3.7 Uplatnění produktů pyrolýzy

Koks vzniklý pyrolýzou se může používat k výrobě adsorbentů a dřevěného uhlí. Také jako redukční činidlo do vysoké pece v podobě uhelného koksu. Výchozí surovina rozhoduje o budoucím použití pyrolýzního koksu.

Pyrolýzní olej lze využít k výrobě tepla či výrobě elektřiny v kogeneračních jednotkách. Vysoká kyselost, viskozita a nestabilita olejů brání spalování v klasických dieselových motorech. Je možné dosáhnout produkce látek, svou kvalitou srovnatelných s kvalitou pohonných hmot vyráběných z ropy, úpravou kapalných produktů pomocí hydrogenace a rafinace.

Využití plynu má dva různé směry. Prvním je spálení surového plynu bez jakéhokoli čištění, včetně dehtu a ostatních nečistot v něm obsažených. Druhý probíhá tak, že surový plyn je nejprve zbaven dehtů a uhlovodíků hlubokým a intenzivním štěpením prováděným parciální oxidací. Dehty a organické příměsi jsou zplyněny množstvím vzduchu nebo kyslíku, což se většinou děje na žhavém koksovém loži. Tam se produkty podrobí hlubší redukci, reakcím s parou a štěpení. Téměř úplně je rozštěpen i všechen methan a výsledný plyn obsahuje jen H_2 , N_2 , CO , CO_2 a vodní páru. Čistý plyn může být použit na otop a k pohonu turbín a plynových motorů. Ve většině případů se pyrolýzní plyn používá k ohřevu pyrolýzních reaktorů [12], [14].

4.3.8 Pyrolýza v České republice

Klaster Envicrack se v České republice zabývá rozvojem pyrolýzy a jejím zavedením do praxe. V roce 2003 společnost vyrobila první prototyp pyrolýzní linky s názvem

Pyrotronic k pyrolýze tříděného odpadu. Tato linka zpracuje 5 – 10 kg drceného odpadu za hodinu s reakční teplotou pohybující se v rozmezí 600 – 800 °C. Další pyrolýzní jednotkou od této společnosti je Pyromatic. Jedná se o poloprovozní jednotku, jež byla uvedena do provozu v roce 2009. Jednotka zpracuje 50 – 200 kilogramů odpadu za hodinu.

V České republice se postupně začíná využívat procesu pyrolýzy především ke zneškodňování nemocničních odpadů [8], [22].

4.3.9 Pyrolýza v zahraničí

Pyrolýzní technologie se v průmyslově vyspělých zemích začaly rozvíjet v 70. letech. Nejvíce se však rozvíjely technologie pro zpracování uhlovodíků pomocí pyrolýzy. Každá z těchto společností má jinou technologii procesu pyrolýzy, ale všechny jsou poměrně flexibilní, pokud jde o výchozí suroviny. Společnosti, kterým patří nejpoužívanější technologie, jsou Technip, ABB Lummus Global, Linde, Kellogg Brown & Root, Stone & Webster. Tyto společnosti používají pyrolýzní technologii zejména ke zpracování ropy. Kanadská společnost Ensyn dává přednost technologiím zpracování biomasy na výrobu celulóзовých biopaliv. Ve Spojených státech je velmi populární pyrolýza odpadní biomasy.

Na přípravu bio-oleje z potravinářského odpadu je přední specializovanou společností Bio-Oil Holding NV sídlící v Belgii. Tato společnost vychází z procesu rychlé pyrolýzy a vyrábí kvalitní bio-olej ve značném množství [17], [23], [24].

5 Analytická identifikace vzorku

5.1 Popis vzorku

Pro experimentální část byla vybrána odpadní káva z výroby instantní kávy Nescafé Classic 3 v 1. Tento vzorek nebylo potřeba upravovat na prosévačích ani mlít, jelikož má velmi jemnou strukturu.

5.2 Provedené analýzy

Tyto analýzy jsem provedla v Institutu environmentálních technologií VŠB – TUO Ostrava.

5.2.1 Stanovení obsahu popela, vlhkosti, prchavé hořlaviny a pevného uhlíku

Všechna tato stanovení byla provedena na termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA - 701 (obrázek č. 2). Analyzátor se skládá z pecní jednotky a z řídicí jednotky pro ovládání a zpracování dat. Současně je v přístroji možno analyzovat až 19 vzorků. Přístroj je řízen snadno sledovatelným programem, který nám umožňuje přizpůsobení parametrů analýzy. Hlavní částí přístroje je pírka s otočným držákem na více vzorků a miskou vah. Navážka vzorku k analýze se pohybuje v rozmezí 1 až 5 g. Operace v tomto přístroji probíhají automaticky.

Nejdříve byla pec nastavena na teplotu 105 °C. Při této teplotě určil přístroj z úbytku hmotnosti procentuální obsah vlhkosti vzorku podle normy ČSN 44 1377. Dále byla pec nastavena na teplotu 850 °C. Při této teplotě a dusíkové atmosféře analyzátor stanovil obsah prchavé hořlaviny dle normy ČSN ISO 562. Tato teplota byla udržována až do konstantní hmotnosti vzorku. Obsah pevného uhlíku a popela analyzátor určil po vyžhání vzorku při teplotě 815 °C. Obsah popela byl stanoven dle normy ČSN ISO 1171 [27], [28], [27].

Na analyzátoru byl stanoven obsah popela (A), obsah vlhkosti (W), obsah prchavé hořlaviny (V) a obsah pevného uhlíku (P_z) ve vzorku odpadní kávy.



Obrázek č. 2 – Termogravimetrický analyzátor LECO TGA 701

5.2.2 Stanovení elementárního složení vzorku

Elementární analýza byla provedena na analyzátoru LECO CHNS628 (obrázek č. 3). Tento přístroj pracuje na principu plynové chromatografie. Vzorek byl analyzován

v bezvodém stavu, byl tedy vysušen do konstantní hmotnosti při 105 °C. Vzorek měl menší zrnitost než 0,2 mm, takže nebylo potřeba jej prosévat na automatickém prosévacím zařízení.

Touto analýzou byl stanoven procentuální obsah uhlíku (C), vodíku (H), dusíku (N) a síry (S) ve vzorku zbaveného vody. Kyslík byl dopočten. K přepočtení procentuálního obsahu prvků z bezvodého vzorku na vzorek v původním stavu byl použit následující vzorec:

$$X_p = \frac{(X_B \cdot C_P)}{C_B} \quad [\text{hmot. \%}] \quad (5.1)$$

kde: X_p ...obsah prvku ve vzorku v původním stavu [hmot. %],

X_B ...obsah prvku ve vzorku v bezvodém stavu [hmot. %],

C_P ...obsah hořlaviny ve vzorku v původním stavu [hmot. %],

C_B ...obsah hořlaviny ve vzorku v bezvodém stavu [hmot. %].



Obrázek č. 3 – Přístroje k elementární analýze LECO CHNS628

5.2.3 Stanovení spalného tepla

Spalné teplo je množství tepla uvolněné dokonalým spálením měrné jednotky materiálu, za předpokladu ochlazení spalin na 0 °C a zkondenzování veškeré páry vzniklé spalováním. [25]

Toto stanovení bylo stanoveno kalorimetricky na kalorimetru LECO AC – 600 (obrázek č. 4). Kalorimetrická hodnota byla stanovena spálením vzorku v regulovaném prostředí. Vzorek byl umístěn do vysokotlakého prostředí. Do paměti se každých 6 vteřin ukládá teplota vody, naměřena elektronickým teploměrem. Pomocí počítače je zpracován rozdíl vody mezi zapálením a dohořením vzorku. Vypočtené spalné teplo se zobrazí na displeji. Jako kalibrační standard pro toto stanovení byla použita kyselina benzoová.



Obrázek č. 4 – Kalorimetr LECO AC – 600

5.2.4 Výpočet výhřevnosti vzorku

Výhřevnost je také množství tepla uvolněné při dokonalém spálení měrné jednotky materiálu, za předpokladu ochlazení spalin na 0 °C, jako je tomu u spalného tepla. Vodní pára však v tomto případě nezkondenzuje, ale zůstane ve spalinách jako pára.

Výhřevnost byla vypočtena dle vzorce (vzorec č. 4.2) uvedeného v normě ČSN ISO 1928 pomocí zjištěných hodnot spalného tepla a obsahu H, O, N a vlhkosti [25], [30].

$$q_{p,net,m} = \{q_{v,gr,d} - 212w(H)_d - 0,8 \cdot [w(O)_d + w(N)_d]\} \cdot (1 - 0,1M_T) - 24,4M_T \quad [J \cdot g^{-1}] \quad (5.2)$$

kde:

$q_{p,net,m}$ výhřevnost původního vzorku odpadu při konstantním tlaku [$J \cdot g^{-1}$],

$q_{v,gr,d}$ spalné teplo vzorku v bezvodém stavu [$J \cdot g^{-1}$],

$w(H)_d$ obsah vodíku ve vzorku odpadu v bezvodém stavu [hmot. %],

$w(O)_d$ obsah kyslíku ve vzorku odpadu v bezvodém stavu [hmot. %],

$w(N)_d$ obsah dusíku ve vzorku odpadu v bezvodém stavu [hmot. %],

M_T obsah vody v původním [hmot. %].

5.3 Výsledky vstupních analýz vzorku

Výsledky provedených vstupních analýz odpadní kávy jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka č. 1 - Výsledky vstupních analýz

C(p)	H(p)	N(p)	S(p)	O(p)	W(p)	A(p)	V(p)	P _z (p)	Q _s (p)	Q _i (p)
[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[hmot.%]	[KJ.kg ⁻¹]	[KJ.kg ⁻¹]
46,7	6,47	1,17	0	40,3	2,5	2,9	75,9	18,7	20867	19400

kde:

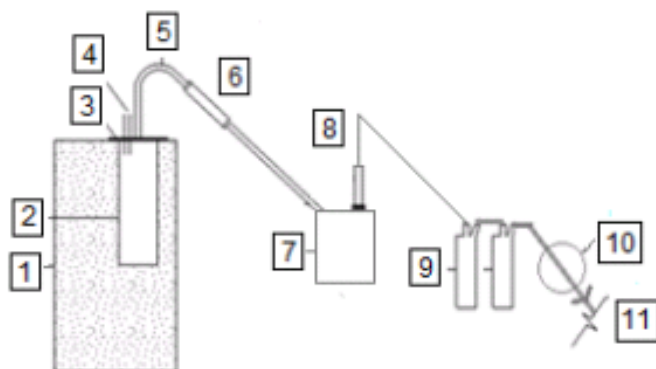
- C(p) obsah uhlíku v původním stavu [hmot.%],
- H(p) obsah vodíku v původním stavu [hmot.%],
- N(p) obsah dusíku v původním stavu [hmot.%],
- S(p) obsah síry v původním stavu [hmot.%],
- O(p) obsah kyslíku v původním stavu [hmot.%],
- W(p) obsah vlhkosti v původním stavu [hmot.%],
- A(p) obsah popela v původním stavu [hmot.%],
- V(p) obsah prchavé hořlaviny v původním stavu [hmot.%],
- P_z(p) obsah pevného uhlíku v původním stavu [hmot.%],
- Q_s(p) spalné teplo v původním stavu [kJ.kg⁻¹],
- Q_i(p) výhřevnost v původním stavu [kJ.kg⁻¹].

6 Experimentální část

6.1 Laboratorní pyrolýzní jednotka

Laboratorní pyrolýzní jednotka byla sestavena podle schématu (obrázek č. 5). Jako inertní plyn byl použit dusík.

Nejdříve bylo naváženo příslušné množství vzorku (200 g) a poté umístěno do připravené retorty délky 30 cm s vnitřním průměrem 5,5 cm. Retorta byla plynotěsně uzavřena, vložena do trubkové pece a propojena s ostatními částmi aparatury tak, aby došlo k zachycení kondenzátu a změření produkce plynu z pyrolýzních experimentů. Ohřev retorty proběhl rychlostí 15 °C za minutu na teplotu 800 °C. Plyn podstoupil přečistění v promývacích nádobách a byl odebírán diskontinuálně do sběrných plynových vaků.



Obrázek č. 5 - Schéma laboratorní pyrolýzní jednotky

- 1...trubková pec
- 2...retorta
- 3...víko retorty
- 4...otvor pro přívod reaktivních médií
- 5...odvod plynu
- 6...chladič
- 7...nádobka k zachycení kapalného zbytku
- 8...odvod plynu
- 9...promývací nádoby
- 10...plynoměr
- 11...odběr plynu

6.2 Měření sorpčních vlastností pevného produktu

Pevný zbytek pyrolyzovaného vzorku byl podroben sérii analýz k určení měrné sorpční kapacity koksu. Byly provedeny analýzy typu S_{BET} , stanovení jodového čísla a určení hustoty pomocí automatického pyknometru.

6.2.1 Stanovení specifického povrchu

Byla provedena fyzikální adsorpce za účelem stanovení texturních vlastností materiálů. Měření bylo provedeno na přístroji 3Flex (Micromeritics, USA). Přístroj má dvě

hlavní části: odplynovací stanici pro vysušení a odplynění vzorků a měřicí stanici. Dále k němu patří příslušenství, jako je vakuová pumpa a tlaková nádoba s dusíkem.

Před fyzisorpčním měřením byl materiál vysušen při teplotě 35-50°C za vakua (< 1Pa) po dobu ~ 8 hod. Následně byl vzorek podroben adsorpci dusíku při teplotě -196°C. Specifický povrch (S_{BET}) byl vyhodnocen na základě BET teorie (Brunauer-Emmett-Teller) v rozmezí relativních tlaků $p/p_0 = 0,05-0,30$ [26].

6.2.2 Metoda stanovení jodového adsorpčního čísla

Stanovením jodového adsorpčního čísla získáme informaci o mikropórovité struktuře analyzovaného karbonizátu. Toto stanovení bylo provedeno podle normy DIN 53 582 [31].

Zvážený vzorek byl sušen při teplotě 105 °C a následně míchán v roztoku jodu o koncentraci $c(I) = 0,0473 \text{ mol/l}$ po dobu jedné minuty a poté byl usazen na odstředivce. V alikvotním dílu čirého roztoku se stanovil obsah jodu pomocí titrování roztokem thiosíranu sodného. Doba působení trvala do doby, než se ustavila v praktických podmínkách adsorpční rovnováha.

Podle vzorce 5.1 se vypočte jodové číslo:

$$I = \frac{V_1 \cdot (V_3 - V_2) \cdot c \cdot 253,8088}{V_3 \cdot m_E} \quad [\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}] \quad (6.1)$$

kde: V_1 objem roztoku jodu, který byl v aktivaci s navážkou vzorku [25ml],
 V_2 objem roztoku thiosíranu sodného, jež byl spotřebován při titraci roztoku jodu a byl v aktivaci s navážkou [ml],
 V_3 objem roztoku thiosíranu sodného spotřebovaného při slepém pokusu [ml],
 c_1 látková koncentrace roztoku jodu [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$],
 m_E navážka suchého vzorku [g],
253,8088 relativní atomová hmotnost jodu (I_2), [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$].

6.3 Stanovení obsahu vody v kondenzátu dle Karl-Fischera

Toto stanovení proběhlo podle normy ČSN ISO 760. Metoda je vhodná pro stanovení krystalové i volné vody. Lze ji použít pro kapalné či tuhé látky organické či anorganické [32].

6.4 Chromatografická analýza kapalného produktu

Chromatografická analýza pyrolýzního kondenzátu byla provedena na chromatografu Agilent GC 7890A s hmotnostním detektorem Agilent 5975C (obrázek č. 6), který převedl kondenzát na plynnou fázi. K tomuto stanovení byla použita kolona o rozměrech 30m x 250 μ m x 0,25 μ m. Nosným plynem bylo helium. Pec chromatografu byla nejdříve nastavena na 60 °C po dobu 4 minut a následně nastavena na růst teploty 30 °C·min⁻¹ do 250 °C po dobu 10 minut. Průtok kolonou činil 0,8 ml·min⁻¹.



Obrázek č. 6 – Plynový chromatograf Agilent GC 7890A s hmotnostním detektorem Agilent 5975C

6.5 Chromatografická analýza plynného produktu

Chromatografická analýza pyrolýzního plynu byla provedena na plynovém chromatografu Agilent 7890A. Tento chromatograf (obrázek č. 7) má plamenový ionizační detektor a teplotně vodivostní detektor. Pro oddělování plynných složek byla použita kolona Micropacked (2 m x 0,53 mm). Pro dávkování vzorků byla použita měřicí smyčka a výstupní signály byly zaznamenány a zpracovány pomocí počítačového programu HP Chemstation.

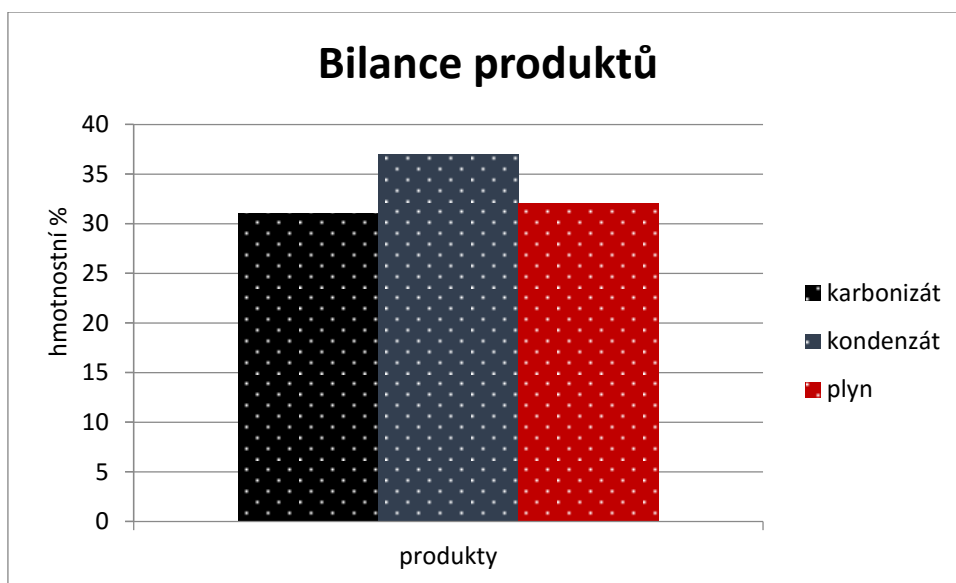


Obrázek č. 7 - Plynový chromatograf Agilent GC 7890A

7 Laboratorní retortové experimenty

Po zpracování odpadu v pyrolýzní jednotce byla sledována procentuální hmotnostní bilance produktů a tyto produkty byly dále hodnoceny.

7.1 Procentuální hmotnostní bilance produktů pyrolýzy



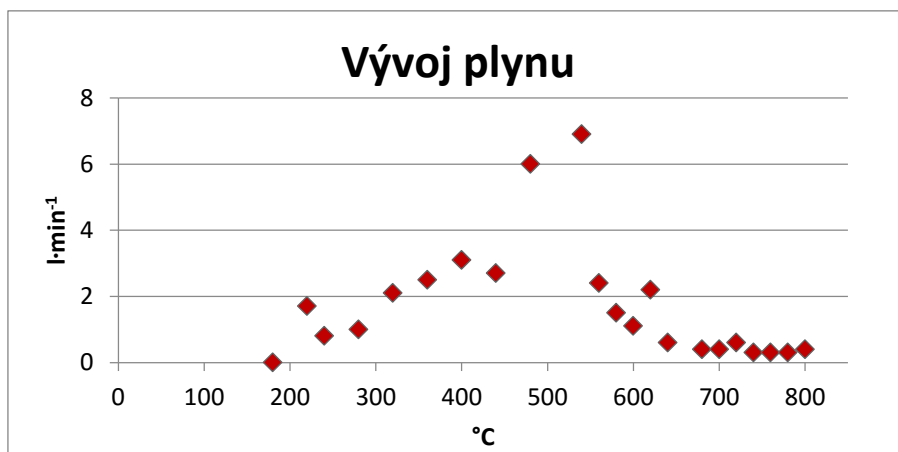
Graf č. 1 – Hmotnostní procentuální bilance produktů

Z grafu č. 1 je jasné vidět, že hmotnostní procenta všech produktů byly poměrně stejná. Můžeme však říci, že největší podíl zaujímal kondenzát. Hmotnostní bilance výsledných produktů byla zjištěna zvážení pevného a kapalného produktu. Množství vzniklého plynu bylo dopočteno do 100 %.

7.2 Hodnocení plynu

Plyn byl analyzován prostřednictvím plynového chromatografu, a také byl sledován jeho vývoj pomocí plynoměru.

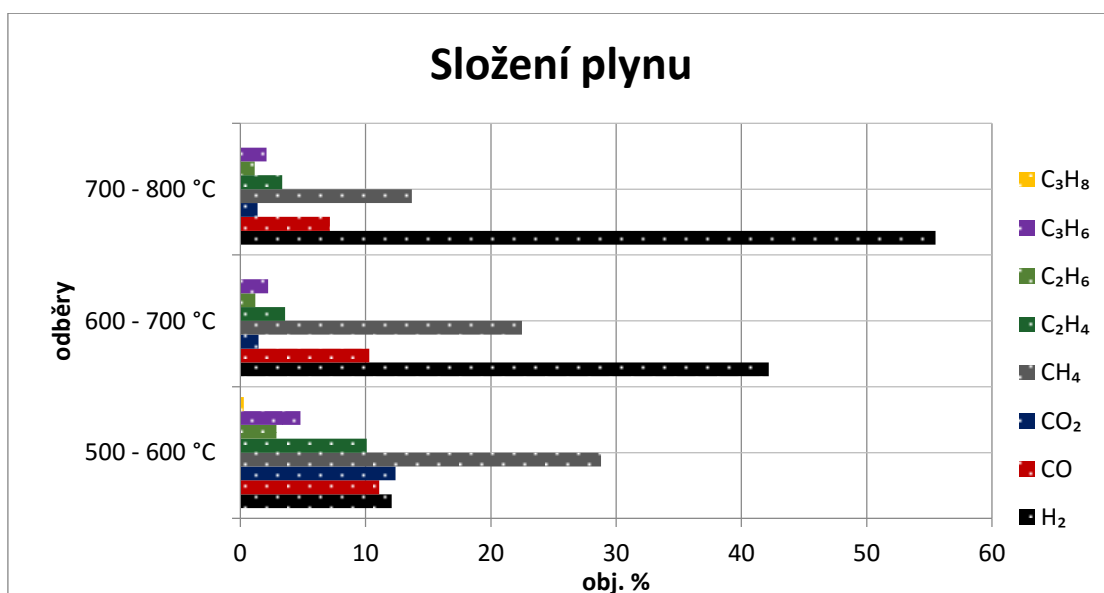
7.2.1 Vývoj plynu



Graf č. 2 – Vývoj plynu

Z grafu č. 2 je patrné, že tvorba plynu se s teplotou postupně zvyšovala a vyvrcholila v oblasti okolo 500 $^{\circ}\text{C}$.

7.2.2 Průběžné složení plynu



Graf č. 3 – Složení plynu

Při prvním odběru za teploty 500 – 600 °C můžeme vidět, že převládající složkou plynu je methan. Složení plynů při druhém odběru tj. 600 – 700 °C je již limitováno na majoritní složky, jako je vodík, methan a oxid uhelnatý. U třetího odběru při 700 – 800 °C je jasně patrné, že čím déle pyrolýza probíhala, tím více plyny degradovaly na konečný vodík.

7.3 Hodnocení tuhého zbytku

U karbonizátu byla provedena elementární analýza a stanovení obsahu vlhkosti, popela, prchavé hořlaviny a pevného uhlíku na termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA - 701 (viz tabulka č. 2) a dále měření sorpčních vlastností.

7.3.1 Elementární a termogravimetrická analýza tuhého zbytku

Tabulka č. 2 – Výsledky analýz pevného produktu

C(p) [hmot. %]	H(p) [hmot. %]	N(p) [hmot. %]	S(p) [hmot. %]	O(p) [hmot. %]	W(p) [hmot. %]	A(p) [hmot. %]	V(p) [hmot. %]	P _z (p) [hmot. %]
82,5	0,35	1,44	0	2,8	1,2	11,9	3,3	83,6

kde:

- C(p) obsah uhlíku v původním stavu [hmot. %],
- H(p) obsah vodíku v původním stavu [hmot. %],
- N(p) obsah dusíku v původním stavu [hmot. %],
- S(p) obsah síry v původním stavu [hmot. %],
- O(p) obsah kyslíku v původním stavu [hmot. %],
- W(p) obsah vlhkosti v původním stavu [hmot. %],
- A(p) obsah popela v původním stavu [hmot. %],
- V(p) obsah prchavé hořlaviny v původním stavu [hmot. %],
- P_z(p) obsah pevného uhlíku v původním stavu [hmot. %].

7.3.2 Sorpční vlastnosti pevného produktu

Pevný zbytek pyrolyzovaného vzorku byl podroben sérii analýz k určení měrné sorpční kapacity koksu. Byly provedeny analýzy typu S_{BET}, stanovení jodového čísla a určení hustoty. Pouze na základě výsledků adsorpčního jodového čísla nelze vhodnost karbonizátu k přípravě sorbentů hodnotit, proto bylo nutno stanovit především měrný povrch (S_{BET}). I přes zjištěnou poměrně vysokou hodnotu jodového adsorpčního čísla karbonizátu (280 mg·g⁻¹),

byla stanovená hodnota měrného povrchu karbonizátu zanedbatelná ($1,22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Z výsledku S_{BET} je tedy zřejmé, že pyrolýzou vzniklý karbonizát má malý měrný povrch a není vhodný pro adsorpci především plyných znečišťujících látek. Výsledné jodové číslo dosahuje hodnoty, která naznačuje určitou možnost použití k výrobě tzv. „sorbentů na jedno použití“ při čištění odpadních vod (k zachycení kationů těžkých kovů, případně některých organických látek). Během karbonizačního procesu vznikají rozkladné produkty prehavých látek (dehty), které mají nepříznivý vliv na výslednou jakost karbonizátu co do jeho adsorpčních schopností. Průběh karbonizace lze z hlediska přípravy adsorbentů ovlivnit různými způsoby, např. konečnou teplotou karbonizace, rychlostí ohřevu, granulometrickou skladbou suroviny, karbonizací za zvýšeného či sníženého tlaku atd. Materiál s vysokou adsorpční schopností je možno získat fyzikální nebo chemickou aktivací.

Hodnota hustoty stanovené v automatickém pyknometru byla $1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

7.4 Hodnocení kondenzátu

U kondenzátu bylo provedeno stanovení obsahu organických složek stanovených pomocí GC - MS na plynovém chromatografu a stanovení obsahu vody podle metody Karl-Fischera.

7.4.1 Složení kondenzátu

Tabulka č. 3 – Výpis majoritních složek kondenzátu

látka	toluen	undekan	k. kaprylová	k. kaprinová	tetradekan	k. laurová	k. myristová
množství (%)	2,43	3,5	9,24	6,02	2,02	29,55	6,45

Z výsledků výše uvedeného stanovení byly vybrány látky se zastoupením více než 2 %. Pozornost si zaslouží možnost izolace technicky zajímavých složek. Kyselina laurová se používá k výrobě saponátu, tekutých mýdel a šampónů. Kyselina kaprylová má naopak použití při výrobě esterů pro parfumerie, a také se užívá k léčbě bakteriálních infekcí. A kyselinu myristovou můžeme použít jako přísadu do kosmetických krémů pro lepší vstřebávání.

7.4.2 Množství vody v kondenzátu podle Karl-Fishera

Dle výpočtů v normě ČSN ISO 760 byl zjištěný obsah vody v kondenzátu podle metody Karl-Fischera 76,8 hmot. %.

8 Závěr

Předložená bakalářská práce s názvem Aplikace procesu pyrolýzy při zpracování vybraných potravinářských odpadů pojednává o potravinářských odpadech, pyrolýze těchto odpadů a následném možném využití produktů pyrolýzy. Dále je zde uvedena legislativa vztahující se k potravinářským odpadům a popis analýz, které byly provedeny jako součást experimentální části této práce.

Jedním z cílů této bakalářské práce bylo provedení vstupní analytické identifikace vzorku odpadní kávy. Tato analytická identifikace sestávala z elementární analýzy ke stanovení procentuálního obsahu vodíku, uhlíku, kyslíku, dusíku a síry. Součástí vstupních analýz bylo také stanovení spalného tepla, a výpočet výhřevnosti. Dále byla provedena termogravimetrická analýza, která poskytuje informace o obsahu popela, vlhkosti, prchavé hořlaviny a pevného uhlíku ve vzorku odpadní kávy.

Nezbytnou součástí této práce bylo podrobení vzorku pyrolýze v sestavené experimentální aparatuře. Tento proces probíhal s gradientem ohřevu $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na konečnou teplotu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po pyrolýze byla provedena hmotnostní bilance výsledných produktů, off-line rozbor pyrolýzního plynu a hodnocení tuhého a kapalného produktu. Kvalita a množství produktů pyrolýzy je závislá na složení zpracovávaného odpadu a podmínkách procesu. Procentuální zastoupení všech produktů bylo téměř srovnatelné. Pro vyšší výtěžnost jednoho z produktů, je potřeba potlačit výtěžnost ostatních dvou za určitých vhodných podmínek.

U kondenzátu bylo provedeno stanovení obsahu organických složek stanovených pomocí GC - MS na plynovém chromatografu a stanovení obsahu vody podle metody Karl-Fischera. Výsledky ukázaly, že složení kondenzátu tvořila hlavně kyselina laurová, jež by v případě možné izolace našla využití při výrobě šampónů, tekutých mýdel a saponátů. Další látkou byla kyselina kaprylová, která by se mohla použít například při léčbě bakteriálních infekcí nebo při výrobě esterů pro parfumerie. A v poslední řadě bychom mohli zužitkovat i kyselinu myristovou jako aditivum do kosmetických krémů. Hodnota vody stanovená dle metody Karl-Fischera činila 76,8 hmot. %.

Během procesu vzniká procesní plyn s obsahem hořlavých složek, jako je methan, vodík, oxid uhelnatý, který je možno energeticky využít. Plyn z pyrolýzních experimentů byl zachycován diskontinuálně za různých procesních teplot do plynových vaků o objemu 1 l a metodou plynové chromatografie byly bezprostředně analyzovány jeho vybrané složky (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8). Analyzováním plynu při různých teplotách je

možné konstatovat, že s rostoucí teplotou vzorek plynu obsahoval jednodušší složky. Nejvíce zastoupenou složkou plynu byl v konečné fázi vodík (55 obj.%), který má široké uplatnění v nejrůznějších odvětvích průmyslu. Další majoritní složkou v plynu byl methan. Maximální vývoj plynu byl sledován v rozmezí teplot 500 – 600 °C.

Z výsledku S_{BET} je zřejmé, že pyrolýzou vzniklý karbonizát má malý měrný povrch a není vhodný pro adsorpci především plynných znečišťujících látek. Nicméně tato sorpční schopnost by se dala vylepšit aktivací materiálu, jež by mohla být navazujícím krokem k této práci.

SEZNAM LITERATURY

- [1] *Zákon č.185/2001 Sb., o odpadech (ve znění pozdějších předpisů)*. Sbírka zákonů České republiky, částka 71, ročník 2001.
- [2] *Vyhláška ministerstva životního prostředí č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu (ve znění pozdějších předpisů)*. Sbírka zákonů České republiky, částka 105, ročník 2005.
- [3] *Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 341/2008 Sb. o podrobnostech nakládání s biologicky rozložitelnými odpady (ve znění pozdějších předpisů)*. Sbírka zákonů České republiky, částka 110, ročník 2008.
- [4] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic*. 2012. 35 s.
- [5] *Směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů*. 2001. 29 s.
- [6] Biomasa je nezbytná součást lidského života. *Biom.cz* [online]. [cit. 2015-11-26]. Dostupné z: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-je-nezbytna-soucast-lidskeho-zivota>>.
- [7] JUCHELKOVÁ, Dagmar. *Likvidace a využití odpadů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2000, 73 s. ISBN 80-7078-747-3.
- [8] KURAŠ, Mečislav. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha: Český ekologický ústav, 1994, 241 s. ISBN 80-85087-32-4.
- [9] KLEMEŠ, Jiří (ed.) et al. *Handbook of water and energy management in food processing*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. ISBN 978-1-84569-195-0.
- [10] KRENÍKOVÁ, Věra. *Odpady a druhotné suroviny I*. Vyd. 1. Ústí nad Labem: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Fakulta životního prostředí, 2014, 227 s. ISBN 978-80-7414-869-9.
- [11] Jak nakládat se zbytky z jídelen a kuchyní? *Biom.cz* [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <<http://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/jak-nakladat-se-zbytky-z-jidelen-a-kuchyni>>.
- [12] STRAKA, František. *Metody likvidace a energetického využití odpadů*. Vyd. 1. Praha: VUSTE, 1991, 237 s. ISBN 80-85122-07-3.
- [13] OBROUČKA, Karel. *Termické odstraňování a energetické využívání odpadů*. 1. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2001, 140 s. ISBN 80-248-0009-8.
- [14] JÍLKOVÁ, L. et al. Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. *Paliva* [online]. 2012, č. 4, s. 74-80 [cit. 2015-11-30]. Dostupné z: <<http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/16>>.
- [15] DICKERSON, Theodore a Juan SORIA. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies*. 2013, 6(1): 514-538. Dostupné také z: <<http://search.proquest.com/docview/1537075787/775287BA80054F55PQ/34?accountid=26990>>.
- [16] DE JONGH, Willem A., Marion CARRIER a J. H. (Hansie) KNOETZE. Vacuum pyrolysis of intruder plant biomasses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2011, 92(1), 184-193 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.05.015. ISSN 01652370. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237011001082>>.

- [17] KARMEE, Sanjib Kumar. Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2016, **53**, 945-953 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/j.rser.2015.09.041. ISSN 13640321. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115010114>>.
- [18] AHMED, I.I. a A.K. GUPTA. Pyrolysis and gasification of food waste: Syngas characteristics and char gasification kinetics. *Applied Energy* [online]. 2010, **87**(1), 101-108 [cit. 2016-02-11]. DOI: 10.1016/j.apenergy.2009.08.032. ISSN 03062619. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261909003523>>.
- [19] KLUG, Michael, Nadia GAMBOA a Karl LORBER. Fluidized bed pyrolysis with coffee grounds: Overview and first results of the research for generation of renewable energy in Peru. *European International Journal of Science and Technology* [online]. 2015, **4**(3), 114 - 130 [cit. 2016-04-19]. ISSN 2304-9693. Dostupné z: <http://www.eijst.org.uk/images/frontImages/gallery/Vol_4_No_3/11_114-130.pdf>.
- [20] ALY, Zaynab a Vittorio LUCA. Uranium extraction from aqueous solution using dried and pyrolyzed tea and coffee wastes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* [online]. 2013, **295**(2), 889-900 [cit. 2016-04-19]. DOI: 10.1007/s10967-012-1851-6. ISSN 0236-5731. Dostupné z: <<http://link.springer.com/10.1007/s10967-012-1851-6>>.
- [21] Termické zpracování biomasy - Cesta k palivům zítřka. *TACR* [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <<https://www.tacr.cz/index.php/cz/zajimave-projekty/406-termicke-zpracovani-biomasy.html>>.
- [22] Pyrolýzní zpracování odpadů. *Strojírny Bohdalice* [online]. Ostrava, 2008 [cit. 2015-12-08]. Dostupné z: <http://www.strobo.cz/img/down_soubor1091.pdf>.
- [23] DOMINOV, P., R. GILYAZETDINOVA a B. ZHIRNOV. Overview world technologies of pyrolysis and perspective of development. *Oil and Gas Business Journal* [online]. Ufa State Petroleum Technological University, 2009 [cit. 2015-12-08]. ISSN 1813-503X. Dostupné z: <http://ogbus.ru/eng/authors/Dominov/Dominov_1.pdf>.
- [24] Pyrolýza. *Energie pro všechny do roku 2013: udržitelné technologie v rozvojové spolupráci* [online]. [cit. 2015-11-27]. Dostupné z: <<http://www.udrizitelnost.cz/soubory/pyrolyza.pdf>>.
- [25] MALAŤÁK, Jan a Petr VACULÍK. *Biomasa pro výrobu energie*. Vyd. 1. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze, 2008. ISBN 978-80-213-1810-6.
- [26] BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [27] ČSN 44 1377. *Tuhá paliva – Stanovení obsahu vody*. Praha : Český normalizační institut, 2004. 8 s.
- [28] ČSN ISO 562. *Černá uhlí a koks – Stanovení prchavé hořlaviny*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 16 s.
- [29] ČSN ISO 1171. *Tuhá paliva – Stanovení obsahu popela*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 12 s.
- [30] ČSN ISO 1928. *Tuhá paliva – Stanovení tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. 56 s.

- [31] DIN 53582. *Prüfung von Rußen; Bestimmung der Jodadsorptionszahl (Testing of carbon black; determination of iodine adsorption number)*. Deutsches Institut für Normung e. V. 1983. 3s.
- [32] ČSN ISO 760. *Stanovení vody - Metoda Karl Fischera*. Praha : Český normalizační institut 1998. 20 s.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1	Schéma postupu práce
Obrázek č. 2	Termogravimetrický analyzátor LECO TGA 701
Obrázek č. 3	Elementární analyzátor
Obrázek č. 4	Kalorimetr LECO AC 600
Obrázek č. 5	Schéma laboratorní pyrolýzní jednotky
Obrázek č. 6	Plynový chromatograf Agilent GC 7890A s hmotnostním detektorem Agilent 5975C
Obrázek č. 7	Plynový chromatograf Agilent GC 7890A

SEZNAM GRAFŮ

- | | |
|-----------|--|
| Graf č. 1 | Hmotnostní procentuální bilance produktů |
| Graf č. 2 | Vývoj plynu |
| Graf č. 3 | Složení plynu |

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1 Výsledky vstupních analýz

Tabulka č. 2 Výsledky analýz pevného produktu

Tabulka č. 3 Výpis majoritních složek kondenzátu